

涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩吸附-游离气 定量评价及相互转化

庞小婷¹, 陈国辉¹, 许晨曦¹, 佟茂胜¹, 倪彬午¹, 包汉勇²

[1. 中国石油大学(华东)地球科学与技术学院, 山东 青岛 266580;

2. 中国石化江汉油田分公司勘探开发研究院, 湖北 武汉 430223]

摘要:地层条件下页岩气主要以吸附和游离两种形式存在,确定页岩气的吸附-游离比例,对于评价页岩含气量及合理制定页岩气开发方案有着重要意义。对涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩气而言,目前仍缺乏对其吸附-游离量的精细评价,对吸附-游离气的影响因素及转化规律尚未有清晰的认识。因此,在分析涪陵页岩吸附-游离气影响因素的基础上,建立根据页岩物质定量表达最大吸附量的模型,并选用微孔填充模型表征页岩绝对吸附量,评价实际吸附气和游离气含量,计算吸附-游离气比例。并研究了温压、TOC、含水饱和度、孔隙度等因素对吸附-游离气转化的影响,探讨不同条件下页岩吸附-游离气之间的相互转化。研究表明,涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩由浅层到深层吸附气量逐渐增多,但随着深度进一步增加,页岩绝对吸附量不再变化;研究区页岩吸附气比例平均值约34%。在2 000~3 500 m深度范围内比较单一因素对吸附-游离气转化的影响,发现孔隙度、TOC对吸附比例影响显著,含水饱和度的影响次之,而压力系数改变对吸附气比例的影响最弱。

关键词:吸附-游离气转化;定量评价;五峰组-龙马溪组;页岩气;涪陵地区

中图分类号:TE122

文献标识码:A

Quantitative evaluation of adsorbed and free gas and their mutual conversion in Wufeng-Longmaxi shale, Fuling area

Pang Xiaoting¹, Chen Guohui¹, Xu Chenxi¹, Tong Maosheng¹, Ni Binwu¹, Bao Hanyong²

[1. School of Geosciences, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China;

2. Research Institute of Exploration and Development of Jiangnan Oilfield Branch Company Ltd.,

SINOPEC, Wuhan, Hubei 430223, China]

Abstract: Shale gas tends to exist in the forms of adsorbed and free gas in reservoirs. Accurate determination of the ratio of adsorbed-free gas is of great significance to evaluating shale gas content and making reasonable plan for shale gas exploitation. At present, there are hardly any fine evaluation of the adsorbed-free gas content, and the influential factors and mutual conversion pattern of adsorbed-free shale gas are rarely known in the Wufeng-Longmaxi Formations, Fuling area. Hence, based on the analyses of influential factors on adsorbed-free gas, we built a model to quantitatively calculate the maximum adsorption capacity according to the mass of shale, and chose a preferred micropore filling model to characterize the absolute adsorption capacity of shale, in an effort to measure the real adsorbed and free gas contents of shale and figure out the ratio of adsorbed-free gas. In addition, the effect of factors including temperature, TOC, water saturation and porosity, on the mutual conversion of adsorbed-free gas, is also under discussion. The results show that, the adsorbed gas content tends to increase from shallower to deeper layers of the Wufeng-Longmaxi Formations, but the absolute adsorbed gas content of the shale stays steady as the depth further increasing. The average ratio of the adsorbed-free gas is about 34% in the shale studied. In comparing the effects of individual factors on the mutual conversion at a depth of 2 000 m to

收稿日期:2018-12-28;修订日期:2019-08-02。

第一作者简介:庞小婷(1994—),女,硕士研究生,非常规油气地质学。E-mail:601567447@qq.com。

陈国辉(1986—),男,博士,非常规油气地质学及分子模拟。E-mail:chenguoehui@s.upc.edu.cn。

基金项目:国家自然科学基金项目(41672130,41802157,41330313);博士后创新人才支持计划项目(BX201700289);中国博士后科学基金项目(2017M620296,2018M630811);山东省自然科学基金项目(ZR2018BD017)。

3 500 m, we found that the effect of porosity and *TOC* is the most significant, followed by the water saturation, and that of pressure coefficient variation is the least.

Key words: adsorbed-free gas mutual conversion, quantitative evaluation, Wufeng-Longmaxi Formations, shale gas, Fuling area

根据赋存状态不同,页岩气可分为吸附气、游离气和溶解气,由于溶解气所占比例很小,计算页岩含气量时可忽略不计^[1-5],因此准确计算页岩吸附、游离气量成为评价页岩原始含气量的关键。地层条件下页岩吸附-游离气量评价和吸附-游离气比例确定是页岩气勘探开发中的关键问题,不仅事关页岩气资源潜力的客观评估和储量的科学计算,也关乎有利目标区、目标层位的筛选和开发方案的合理制定。

目前,国内外已建立了不同方法对吸附、游离气进行定量表征,如等温吸附法、测井解释法、统计法、图版法^[6-7]。等温吸附法通过等温吸附实验测量页岩在不同压力下的最大吸附气量,它所评价的是页岩吸附能力,而非实际吸附量,且目前国内外学者在页岩气吸附模型的选用上存在一定分歧^[8-14];测井解释法需要较多的实际分析数据建立模型,在选取一些参数时存在误差,且经验性较强^[15-18];统计分析法、图版法等其它方法,仅仅是根据前面方法算得的含气量来建立经验关系式,因此也同样存在问题。前人在计算实际吸附气量时,大多未将水分对页岩吸附的影响考虑在内,计算游离气含量时,由于未考虑含水部分占据一定孔隙体积致使游离气体积被高估。此外,页岩气在富集成藏和开发的过程中,吸附-游离气比例随着岩石性质、流体性质和温压条件的变化而不断变化,这增加了确定吸附-游离气比例的难度。

涪陵页岩气田是中国首个实现商业开发的页岩气田,其勘探开发的成功标志着中国页岩气领域的重大突破^[19-20]。截至2017年6月,涪陵页岩气田累计产气达 $118 \times 10^8 \text{ m}^3$ 。尽管涪陵页岩气田在产量上取得了重大突破,但目前对该区地层条件下页岩吸附-游离气量影响因素的认识不够清晰,也仍缺乏对吸附-游离气量、吸附气比例的准确评价。因此本文改进、完善前人所做工作,全面剖析涪陵地区五峰-龙马溪组页岩吸附-游离气量的影响因素,提出五峰组-龙马溪组页岩吸附-游离气同步定量评价方法,并进一步探讨在不同条件下,页岩吸附-游离气的相互转化规律及主控因素,为后续页岩气资源量评价奠定基础,为确定页岩气有利区段和合理

开发方案提供依据。

1 研究区地质概况

涪陵页岩气田位于四川盆地东南缘,构造上属于万县复向斜南部与方斗山背斜带西侧的交汇区焦石坝构造(图1)^[21]。受加里东运动、海西运动、印支运动、燕山运动和喜马拉雅运动的多期叠加改造,该区经历了多次抬升和剥蚀,尤其是燕山期以来的构造运动对页岩气藏的形成保存条件有巨大的影响^[21-23]。研究区发育早古生界至三叠系,奥陶系五峰组和志留系龙马溪组页岩为生气主力烃源岩。富有机质泥页岩在平面上分布稳定;纵向上,优质泥页岩厚度为38~48 m,由深层到浅层,五峰组-龙马溪组划分为9个小层,其中,底部1~5小层为暗色泥页岩,岩性较纯、粉砂岩含量低、笔石生物富集、层理发育^[24-26]。页岩的有机质丰度高,从目的层底部到顶部,*TOC*含量逐渐降低;页岩干酪根碳同位素(大部分小于-28‰)和页岩气乙烷碳同位素(介于-33.99‰~-39.08‰)均指示该区干酪根以I型(腐泥型)为主^[27];有机质处于高成熟-过成熟阶段,其等效 R_o 主要在2%~3%;页岩气为典型的烷烃干气,甲烷含量98.01%~98.95%。

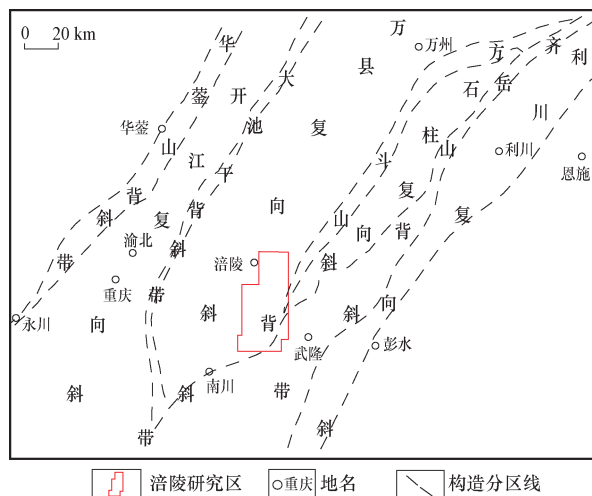


图1 涪陵地区构造特征及工区位置(改自张柏桥等,2018)^[1]

Fig. 1 Tectonic characteristics and location of Fuling area(modified after Zhang et. al., 2018)^[1]

2 样品与实验

实验样品采集于四川盆地东部 JY A 等 7 口井。对页岩样品进行有机碳和矿物分析测试, TOC 含量 1.6% ~7.2%, 平均值 3.5%。矿物成分包括: 石英(平均值 38.3%)、粘土矿物(平均值 33.5%)、白云石(平均值 11.8%)、方解石(平均值 4.0%)、黄铁矿(平均值 3.6%)、长石(平均值 3.4%), 以及少量辉石、菱铁矿、石膏。

采用低温氮气吸附实验(Micromeritics ASAP 2460 全自动比表面积及孔径分析仪), 将 20 块样品粉碎至 40 ~60 目, 在 110 °C 条件下真空脱气 12 h, 以消除样品中束缚水和毛细管水的影响。以高纯氮气为吸附质, 测定不同压力下的吸附量。依据标准 SY/T 6154—1995《岩石比表面积和孔径分布测定静态氮吸附容量法》, 页岩比表面积由 BET 模型获取。

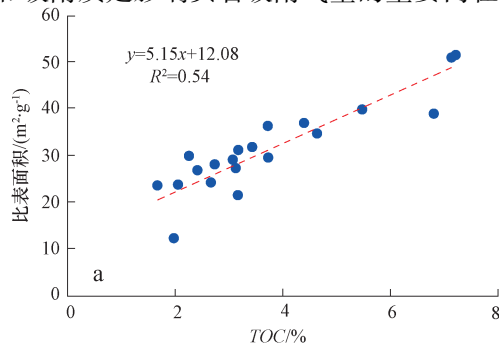
另采用甲烷等温吸附实验(RUBOTHERM 重量法等温吸附仪)对 26 块页岩样品进行测试评价。将页岩样品粉碎至 80 ~100 目并在 105 °C 下烘干 24 h, 将适量样品装入等温吸附仪样品桶, 在 150 °C 条件下抽真空脱气 4 h 以充分去除水分和杂质, 采用纯度 99.99% 的甲烷开始吸附实验, 压力最高加至 30 MPa, 温度 90 °C (近似储层温度), 得到不同压力条件下样品的甲烷吸附量。

3 页岩吸附-游离气影响因素

为实现对研究区五峰组-龙马溪组页岩吸附-游离气的定量评价, 首先需要明确影响页岩吸附-游离态的因素, 建立影响因素与页岩吸附-游离气量间的联系。

3.1 页岩吸附气量影响因素

吸附剂和吸附质是影响页岩吸附气量的重要内在



因素, 其中, 吸附剂主要包括页岩中的有机质和粘土矿物, 其它矿物对吸附也有一定影响; 吸附质是指页岩中的流体, 研究区页岩气甲烷含量高达 98.95% (组分较纯), 含水饱和度较高 (平均值 46.5%); 此外, 外界温压条件对页岩吸附气量也有重要影响, 地层深度决定页岩储层的温度、压力, 进而影响页岩气的吸附。

3.1.1 有机质和无机矿物

作为重要吸附剂之一的有机质, 发育大量微观孔隙。由于有机质类型和演化程度不同, 其结构、孔隙度及比表面积存在差异, 最终造成对页岩吸附的影响不同^[3,28-29]。由于涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩干酪根以 I 型为主, 且处于过成熟阶段, 故本文仅分析有机质丰度对页岩吸附的影响。

TOC 与比表面积具有良好线性关系 (图 2a)。在矿物性质差异不大的情况下, 比表面积是决定页岩吸附能力的关键因素, 因此, TOC 与页岩最大吸附量也具有良好的正相关性 (图 2b)。拟合线与 y 轴具有一定截距, 表明除有机质外, 页岩中其它矿物对吸附作用也有贡献。

有机质的吸附能力强于粘土矿物, 且不同粘土矿物的吸附能力不一: 蒙脱石吸附能力最强, 伊蒙混层之, 伊利石、高岭石和绿泥石吸附能力相当, 均较弱^[29], 此外, 其他矿物如石英等对吸附量也有一定的贡献^[30]。根据涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩实际组分, 还需定量分析有机质和不同矿物对页岩气吸附量的贡献, 见 4.1.1。

3.1.2 含水饱和度

前人通过实验和模拟研究充分证明了水分对页岩气藏中甲烷吸附的影响, 认为水占据页岩中的孔体积和吸附位, 阻塞喉道, 减少页岩对甲烷的吸附量^[3,31-32]。

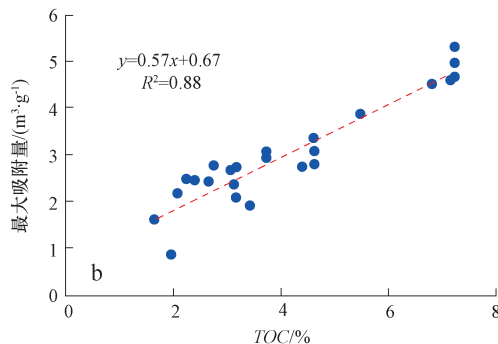


图2 涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩 TOC 与比表面积(a)及最大吸附量(b)关系

Fig. 2 The relationship between TOC and specific surface area (a), maximum adsorbed gas content (b) of the Wufeng-Longmaxi Formations in Fuling area

M. Gasparik 等^[33]对美国页岩(Barnett, Haynesville 和 Eagle Ford)样品分别在干燥条件和水平衡条件下进行等温吸附实验,发现与干燥样品相比,水分平衡样品的吸附容量降低 40%~60%;Ross 等通过研究发现,饱和水的页岩样品吸附能力下降约 40%^[34]。页岩在含水和不含水两种情况下吸附气量差异显著,但吸附量降幅并非与含水量成线性正相关关系,可能由于当含水量到达一定程度时,水分已经占据页岩中所有可能吸附位,因此含水量对吸附降幅的影响达到上限值^[35]。本研究采用国际学者研究结果,即含水影响下页岩吸附量降低比例约 50%来计算页岩实际吸附量。

3.1.3 外界温压条件

温度和压力共同影响页岩的吸附量。由于地层深度决定地层温度和地层压力,进而影响页岩的吸附。因此,地层深度、地温梯度、压力系数是研究温压影响的关键参数。由于研究区经历了多期次的构造运动,地层的升降变化导致温压变化,也会因此而影响吸附气与游离气之间的转化。

3.2 游离气量影响因素

气体状态方程[式(1)]是用于描述气体达到平衡态时的数学表示,据此可筛选出决定游离气含量的关键参数[式(2)],即:气体压缩因子、温度、压力、气体体积。当气体组分确定时,气体压缩因子取决于温度和压力,而温度、压力又取决于地层条件;游离气体积则通过孔隙体积减去含水部分和吸附相所占的体积得到,因此孔隙度、含水饱和度、吸附气量在此处成为定量分析游离气的关键影响因素。

$$pV = znRT \tag{1}$$

$$n = zRT/PV \tag{2}$$

式中: n 为游离气体物质的量,mol; p 为压力,MPa; T 为温度,K; R 为气体常数, 8.314×10^{-3} kJ/(mol·K); z 为气体压缩因子,无量纲; V 为气体体积, cm^3/g 。

4 页岩吸附-游离气量评价及吸附气比例确定

4.1 吸附气量评价方法

4.1.1 最大吸附量

由于有机质和无机矿物是影响页岩吸附气量的重要因素,因此尝试建立模型定量表征页岩中各物质与吸附气量的关系。

根据龙马溪组页岩干酪根平均分子结构^[36]实现有机碳向干酪根的转化,干酪根的吸附量取决于单位质量吸附量与其质量百分含量之乘积,其余矿物的吸附量同理。根据研究区有机质(n_{or},g)、粘土矿物(n_{cl},g)、石英(n_{qu},g)、长石(n_{fe},g)和碳酸盐岩矿物(n_{ca},g)含量,建立模型[式(3)],运用最小二乘法拟合、求解模型的最优系数(表1),所得系数即代表各自所对应单位物质的吸附能力,得到由页岩中各物质共同贡献的最大吸附气量计算模型[式(4)]。利用所建模型计算所得最大吸附量 n_{ad} 与等温吸附实验实测最大吸附量关系良好,表明模型合理(图3)。

$$\begin{aligned} a_{or}n_{or1} + a_{cl}n_{cl1} + a_{qu}n_{qu1} + a_{fe}n_{fe1} + a_{ca}n_{ca1} &= n_{ad1} \\ a_{or}n_{or2} + a_{cl}n_{cl2} + a_{qu}n_{qu2} + a_{fe}n_{fe2} + a_{ca}n_{ca2} &= n_{ad2} \\ &\dots\dots\dots \\ a_{or}n_{orn} + a_{cl}n_{cln} + a_{qu}n_{qun} + a_{fe}n_{fen} + a_{ca}n_{can} &= n_{adn} \end{aligned} \tag{3}$$

式中: n_{or} 为有机质的量,g; a_{or} 为单位有机质的吸附量, cm^3/g ; n_{cl} 为粘土矿物的量,g; a_{cl} 为单位粘土矿物的吸附量, cm^3/g ; n_{qu} 为石英的量,g; a_{qu} 为单位石英的吸附量, cm^3/g ; n_{fe} 为长石的量,g; a_{fe} 为单位长石的吸附量, cm^3/g ; n_{ca} 为碳酸盐岩矿物的量,g; a_{ca} 为单位碳酸盐岩矿物的吸附量, cm^3/g ; n_{ad} 为单位页岩的吸附量, cm^3/g 。

表1 涪陵地区页岩吸附气模型系数
Table 1 Experimental coefficients of adsorbed shale gas modelling in Fuling area

单位物质对应吸附量/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)				
a_{or}	a_{cl}	a_{qu}	a_{fe}	a_{ca}
0.254	0.021	0.001	1.35×10^{-05}	1.00×10^{-06}

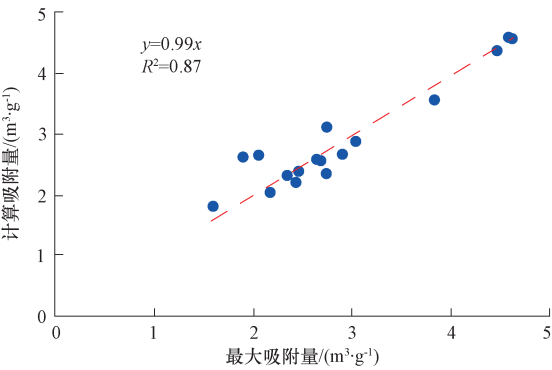


图3 涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩模型计算吸附量与实测吸附量关系

Fig.3 The relationship between the calculated and measured adsorbed gas content of the Wufeng-Longmaxi shale in Fuling area

$$0.254n_{or} + 0.021n_{cl} + 0.001n_{qu} + 1.35 \times 10^{-5}n_{le} + 1.00 \times 10^{-6}n_{ca} = n_{ad} \quad (4)$$

页岩有机质和无机矿物的实验分析数据有限,仅依靠实验数据难以对各井目的层页岩进行连续评价。为弥补实验室测样的不足,需要运用其它方法来精细、有效评价页岩的有机质和无机质含量。神经网络技术是将人脑功能加以模拟化的一种计算机信息处理系统,BP(误差反向传播)神经网络结构又称为反向传播神经网络,是目前最成熟、应用最广泛的人工神经网络之一^[37-38]。根据BP神经网络算法的理论基础,在Matlab中根据实测数据与相关测井数据建立输入层,实现页岩有机质和无机矿物的连续性评价。

4.1.2 过剩/绝对吸附量

关于吸附气体的定量描述,相关学者基于多种角度,建立了Langmuir模型、BET模型、吸附势模型、D-R模型等多种吸附模型^[12,39-41],不同的模型具有不同的适用性和局限性,且相差较大。Langmuir模型、BET模型未考虑页岩孔隙表面各个活性位吸附能级的差异^[42],而微孔填充理论在一定程度上更能代表吸附质分子真实存在状态,更符合实际,可以帮助人们进行吸附机理正确判断及吸附性能合理评价,进一步了解吸附分子真实赋存状态及气-固作用机理^[43-44],因此本研究选择微孔填充模型^[45]作为页岩吸附气量的评价模型[式(5)、式(6)]。

$$V_{ex} = V_0 \cdot \exp\left[-D\left(RT\ln\frac{\rho_{ad}}{\rho_g}\right)^2\right]\left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_{ad}}\right) \quad (5)$$

$$V_{abs} = V_0 \cdot \exp\left[-D\left(RT\ln\frac{\rho_{ad}}{\rho_g}\right)^2\right] \quad (6)$$

式中: V_{ex} 为过剩吸附气含量, cm^3/g ; V_{abs} 为绝对吸附气含量, cm^3/g ; V_0 为最大吸附气量(对应4.1.1中 n_{ad}), cm^3/g ; D 为与吸附剂亲和系数有关的常数; ρ_{ad} 为吸附相密度, g/cm^3 ; ρ_g 为气体密度, g/cm^3 ; R 为气体常数, $8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度, K 。

页岩过剩吸附量与绝对吸附量是页岩气在孔隙表面赋存状态的两种不同表达,从赋存状态和可动性角度考虑,以绝对吸附量表达吸附气含量更加合理。

4.2 游离气量评价方法

基于吸附-游离气在页岩孔隙中的状态,从游离气占据孔隙自由空间体积的角度出发,对页岩游离气量进行评价。考虑到吸附气体和水会占据游离气的容纳空间,在页岩吸附气量评价的基础上,由孔隙体积减

去含水部分所占体积和吸附气体积,得游离气体积[式(7)],并用状态方程 $pV = znRT$ 将气体体积与气体的量进行转化。

$$V_{\text{游离}} = V_{\text{孔隙}} - V_{\text{吸附}} - V_{\text{含水}} \quad (7)$$

式中: $V_{\text{游离}}$ 为游离气体积, cm^3/g ; $V_{\text{孔隙}}$ 为孔隙体积, cm^3/g ; $V_{\text{吸附}}$ 为吸附气体积, cm^3/g ; $V_{\text{含水}}$ 为含水部分体积, cm^3/g 。 $V_{\text{孔隙}}$ 由单位体积岩石的孔隙决定[式(8)]:

$$V_{\text{孔隙}} = \frac{1}{\rho_{\text{岩石}}} \cdot \frac{\Phi}{100} \quad (8)$$

式中: $\rho_{\text{岩石}}$ 为岩石密度,取研究区页岩实测密度平均值 $2.62 \text{ g}/\text{cm}^3$; Φ 为孔隙度,%。

对于页岩吸附气体积有:

$$V_{\text{吸附}} = \frac{n_{\text{吸附}}M}{\rho_{\text{吸附}}} \quad (9)$$

式中: $n_{\text{吸附}}$ 为吸附气量, cm^3/g ; $\rho_{\text{吸附}}$ 为吸附相密度, g/cm^3 ; M 为气体摩尔质量,即甲烷对应的摩尔质量 $16 \text{ g}/\text{mol}$ 。

为统一厘定吸附-游离气在孔隙中所占空间,将已评价的吸附气量 V_{abs} 转化为标准状况下的吸附气体积。结合式(3)与式(9),有:

$$V_{\text{吸附}} = \frac{p_0 V_{\text{abs}} M}{zRT_0 \rho_{\text{吸附}}} \quad (10)$$

式中: V_{abs} 为吸附模型计算得到的绝对吸附量, cm^3/g ; p_0 (MPa)、 T_0 (K)均对应标准状况下压力 0.101 MPa 及标准状况下温度 273.15 K ; z 为甲烷在标准状况下的压缩因子,通过REFPROP查询,为 0.99761 。

由于水在吸附状态和游离状态下密度有区别,因此在计算时结合前人提出的烃吸附模型和吸附相相关结论^[46-48],采用水的平均吸附相密度 $1.5401 \text{ g}/\text{cm}^3$ 校正得孔隙中含水体积[式(11)]。

$$V_{\text{含水}} = \frac{S_w V_{\text{孔隙}}}{1.5401} \quad (11)$$

式中: S_w 为含水饱和度,%。

将式(8)、式(10)、式(11)代入式(7)得到游离气体积[式(12)],仍需转化为标准状态下的游离气量[式(13)],以实现对研究区页岩游离气量的评价。

$$V_{\text{游离}} = \frac{1}{\rho_{\text{吸附}}} \cdot \frac{\Phi}{100} - \frac{p_0 V_{\text{abs}} M}{zRT_0 \rho_{\text{吸附}}} - \frac{S_w V_{\text{孔隙}}}{1.5401} \quad (12)$$

$$V_{\text{标况}} = V_{\text{游离}} \frac{\rho_{\text{游离}}}{\rho_{\text{标况}}} \quad (13)$$

式中: $V_{\text{标况}}$ 为标准状况下的游离气体积, cm^3/g ; $\rho_{\text{游离}}$ 为游离相密度, g/cm^3 ; $\rho_{\text{标况}}$ 为标准状况下的体相密度,通过查询为 $0.00071 \text{ g}/\text{cm}^3$ 。

4.3 模型验证及应用

4.3.1 模型验证及关键参数确定

运用微孔填充模型对页岩吸附气量进行评价。模型中 ρ_g 根据等温吸附实验数据获得, V_0 、 D 及 ρ_{ad} 作为未知的待拟合参数,可通过最小二乘法求解得到。模型应用结果表明,计算过剩吸附量与实测过剩吸附量基本吻合(图4),证实了微孔充填模型用于涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩气吸附评价的可行性。

由于实验得到的数据有限,为将模型推广应用于涪陵地区以整体评价页岩吸附气含量,需逐个确定模型中的关键参数。

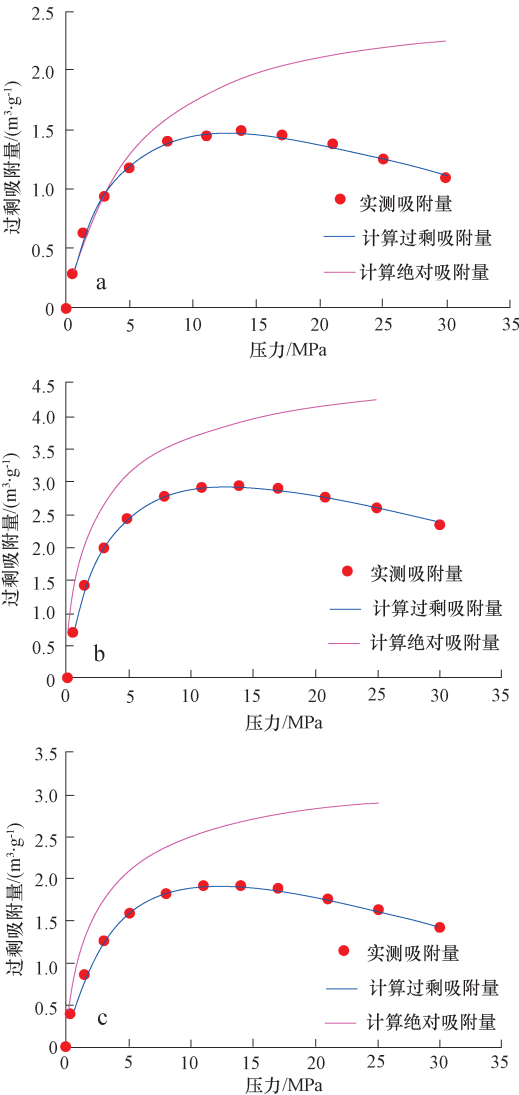


图4 涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩微孔填充模型效果
Fig.4 Results of micropore filling model of the Wufeng-Longmaxi shale in Fuling area
a. JYE井,埋深2 240.14 m;b. JYB井,埋深3 139.36 m;
c. JYG井,埋深2 865.53 m

1) 关键参数之一——最大吸附量 V_0 由[式(4)]推广计算;进一步研究发现,与吸附剂亲和系数有关的常数 D 与 TOC 之间存在定量关系(图5)。由此可通过 TOC 确定模型中另一关键参数—— D 。

2) 将各深度点样品的等温吸附数据同时代入吸附评价模型计算,通过最小二乘规划求解将吸附相密度 ρ_{ad} 统一为 0.354 g/cm^3 。

3) 由地层深度、地温梯度($27.3\text{ }^\circ\text{C/km}$)^[49]获得地层温度,由地层深度、地层压力系数(1.55)^[26,49]得地层压力;运用温压数据查询REFPROP(美国国家标准与技术研究院流体热、动力学性质数据库)直接获得对应气体密度 ρ_g 。

4.3.2 模型应用结果

经过上述步骤模型中的关键参数被全部确定。考虑含水的影响,实际吸附量在模型所得绝对吸附量基础上降低50%。据此定量评价涪陵地区五峰组-龙马溪组的页岩吸附气及游离气含量(表2),进而确定吸附-游离气比例(图6),得到以下认识:

1) 涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩由浅层到深层,吸附气量逐渐增多,这与吸附量的主控因素—— TOC 的增加有密切关系。

2) 研究区五峰组-龙马溪组页岩中以游离气为主,其平均含量约为66%,吸附气含量约为34%。

5 页岩吸附-游离气相互转化

5.1 吸附-游离气转化规律

由于页岩中吸附-游离气受多种因素影响和控制,在总含气量一定时,温度、压力等条件改变会导致吸附-游离气发生相互转化。为定量描述吸附-游离

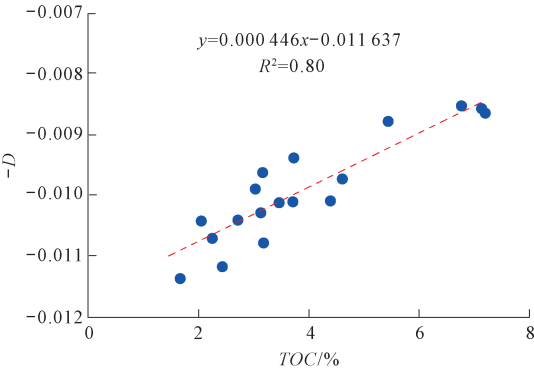


图5 涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩 TOC 与 $-D$ 关系
Fig.5 The relationship between TOC and $-D$ of the Wufeng-Longmaxi shale in Fuling area

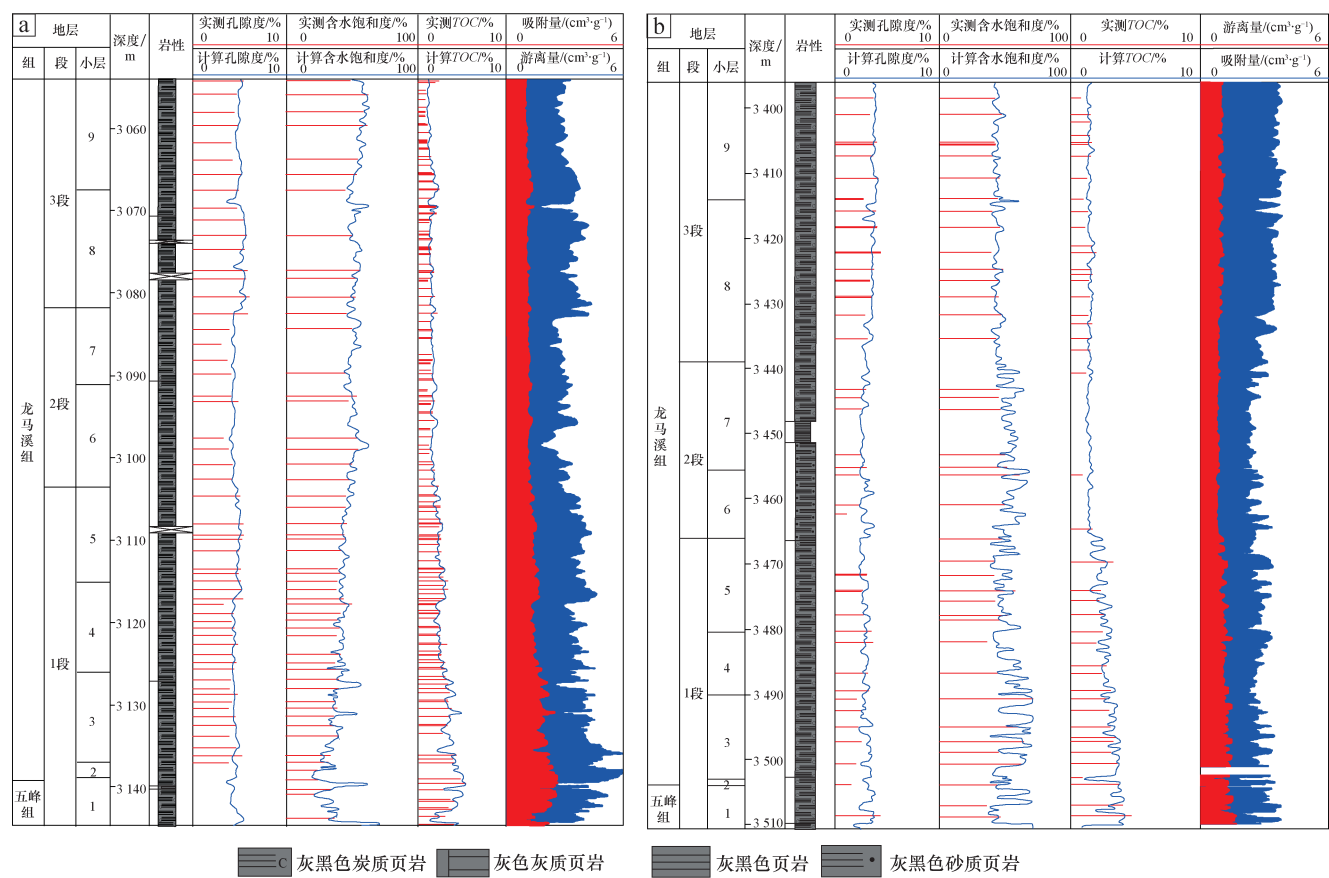


图 6 涪陵地区五峰组 – 龙马溪组页岩吸附 – 游离气量柱状剖面

Fig.6 Columnar profile of adsorption-free gas content of Wufeng-Longmaxi Formation shale in Fuling area

a. JY B 井; b. JY F 井

表 2 涪陵地区各井五峰组 – 龙马溪组页岩吸附
游离气平均含量及吸附比例

Table 2 The average adsorbed-free gas content and
adsorbed gas ratio of the Wufeng-Longmaxi shale in
Fuling area

井号	平均吸附气量/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均游离气量/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均吸附气 比例/%
JY A	0.89	2.10	32.11
JY B	0.98	2.24	31.24
JY C	0.40	1.31	23.34
JY D	1.03	3.79	21.61
JY E	0.90	1.15	48.54
JY F	0.94	1.90	34.15
JY G	0.98	1.70	43.64

气的转化,首先需要探索其转化规律,明确影响转化的因素。

对同一井段而言,不同深度各粘土矿物含量的差异大,且在成岩作用的影响之下,矿物之间存在复杂的转化,为排除各粘土矿物含量不同所导致的吸附 – 游

离气量的差异性,根据研究区目的层基础地质情况,统一了主要粘土矿物的平均含量:伊/蒙混层为 15%,绿泥石为 8%,伊利石为 17%。同时设定了与研究区目的层的整体状况吻合的“一般情况”:孔隙度为 3.5%,含水饱和度为 40%,TOC 为 4%,地层压力系数为 1.55,温度梯度为 27.3℃/km。在假定条件的基础上,主要考虑了孔隙度、含水饱和度、TOC 以及压力系数的变化对吸附 – 游离气转化的影响,得到以下几点认识:

1) 在假定的“一般情况”下,模拟由于地层深度变化引起温、压改变的情况,发现页岩绝对吸附量随着地层深度的增加而增加,但增加趋势逐渐变缓,增加至一定深度时绝对吸附量不再变化(图 7)。

2) 只改变孔隙度(从 2%,3.5%,5%到 6.5%)而其他参数保持不变时(含水饱和度为 40%,TOC 为 4%,地层压力系数为 1.55,温度梯度为 27.3℃/km),随着孔隙度增大,吸附气比例逐渐降低,游离气比例逐渐升高(图 8a)。

3) TOC 值改变(从 2%,4%,6%到 8%)而其他参

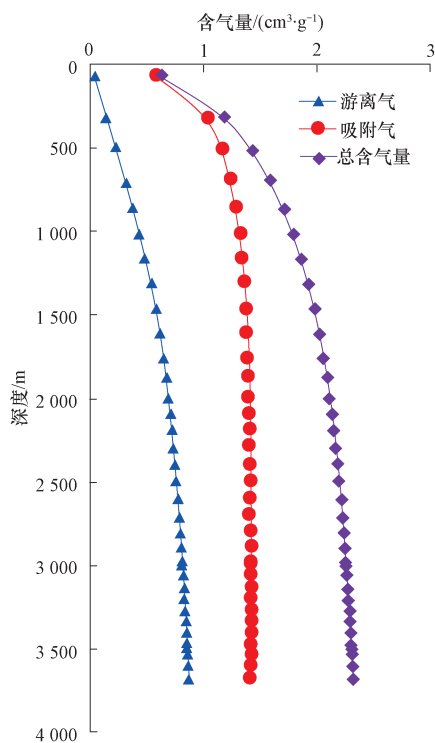


图7 涪陵地区页岩含气量模拟剖面

Fig. 7 The simulated shale gas content profile in Fuling area

数保持不变(孔隙度为3.5%,含水饱和度为40%,地层压力系数为1.55,温度梯度为27.3 °C/km),吸附气比例随着TOC的增加而逐渐上升,游离气比例随TOC增加而降低(图8b)。

4) 含水饱和度改变(从30%,40%,50%到60%)而其他参数保持不变(孔隙度为3.5%,TOC为4%,地层压力系数为1.55,温度梯度为27.3 °C/km),吸附气比例随着含水饱和度增加而上升,主要是由含水体积增加而游离气所占空间减少所导致(图8c)。

5) 改变压力系数,而其他参数保持不变(孔隙度为3.5%,含水饱和度为40%,TOC为4%,温度梯度为27.3 °C/km),吸附气比例随着压力系数增加而降低,游离气比例随压力系数增加而升高,但是压力系数的影响幅度不明显(图8d)。

5.2 主控因素分析

由于研究区目的层在2 000~3 500 m深度范围内,因此本节单独讨论了在此深度范围内的页岩气吸附比例随影响因素的变化,综合对比反映影响吸附-游离气转化的主控因素。

孔隙度、TOC的变化对吸附比例有十分显著的影响,在吸附-游离气定量评价部分已有分析,前者主要控制游离相体积空间进而影响吸附比例,后者

主要是与吸附气有明显相关性所以对吸附比例影响显著;而含水体积间接影响游离气相体积,随含水饱和度的变化,吸附比例的变化幅度不如在孔隙度、TOC影响下的变化幅度大;压力系数差异所造成的吸附比例变化最小(图9),这与目的层深度大,而在与深度所对应的高压范围内,压力对吸附量和游离量的影响变小有关。由此看来,孔隙度、TOC是决定涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩吸附-游离气转化的主控因素,含水饱和度变化对吸附-游离气转化的影响次之,压力系数改变对吸附-游离气转化的影响最弱。

然而在实际地质条件下,吸附气比例受多因素控制,在复杂条件下难以判断吸附-游离气转化的主控因素,因此通过控制变量,分析单因素对吸附气比例的影响,可为实际地层中吸附-游离转化的研究提供参考,也为页岩气开发提供一定的依据。

6 结论

1) 影响研究区页岩吸附气量的因素有:有机质及粘土矿物含量、含水饱和度、温度、压力,游离气量的影响因素为:气体压缩因子、温度、压力、孔隙度、含水饱和度。

2) 以微孔填充模型为基础计算的吸附量与实测值吻合,证实了模型用于涪陵地区五峰组-龙马溪组页岩气吸附评价的可行性;将模型应用于研究区实际地质条件下,在考虑多种因素,如含水饱和度的影响之后,恢复地层条件下页岩吸附量。在此基础上根据气体状态方程对页岩游离气含量进行评价,进而得到研究区总体的吸附-游离气比例约34%。

3) 结合研究区情况,在一定条件下(粘土矿物平均含量一定,孔隙度为3.5%,含水饱和度为40%,TOC为4%,地层压力系数为1.55,温度梯度为27.3 °C/km),页岩绝对吸附量随着地层深度的增加而增加,但增加至一定深度时不再变化。

4) 改变单一因素时,吸附气比例随孔隙度、压力系数增加而降低,随TOC、含水饱和度的增加而升高。在2 000~3 500 m深度范围内比较单一因素对吸附-游离气转化的影响,孔隙度、TOC对吸附比例有十分显著的影响,相对而言,含水饱和度变化对吸附气比例的影响小,而压力系数的影响最弱。

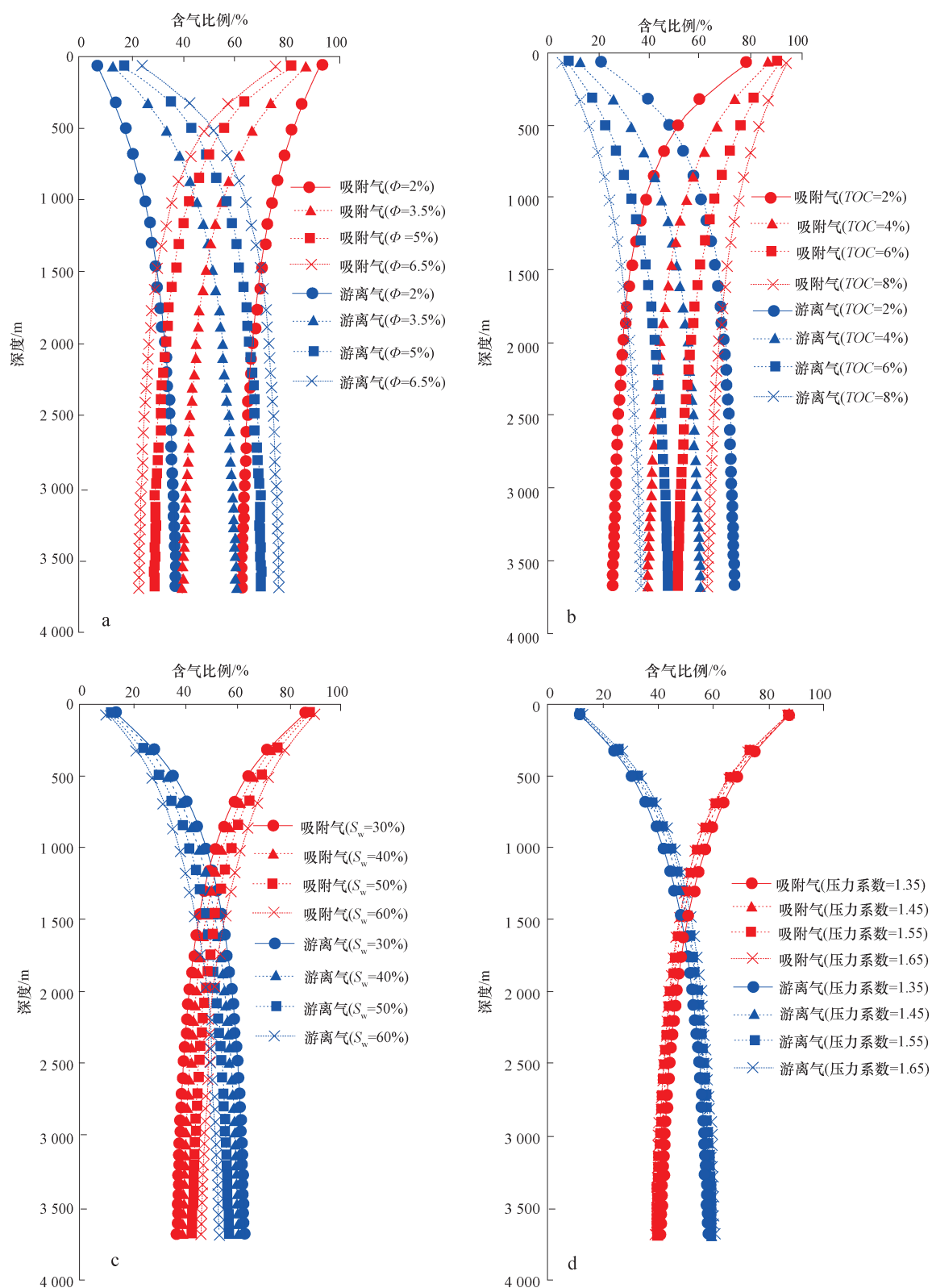


图8 涪陵地区页岩吸附-游离气比例影响因素

Fig. 8 Factors influencing the adsorbed-free gas ratio of the shale in Fuling area

a. 孔隙度 (ϕ); b. TOC; c. 含水饱和度 (S_w); d. 压力系数

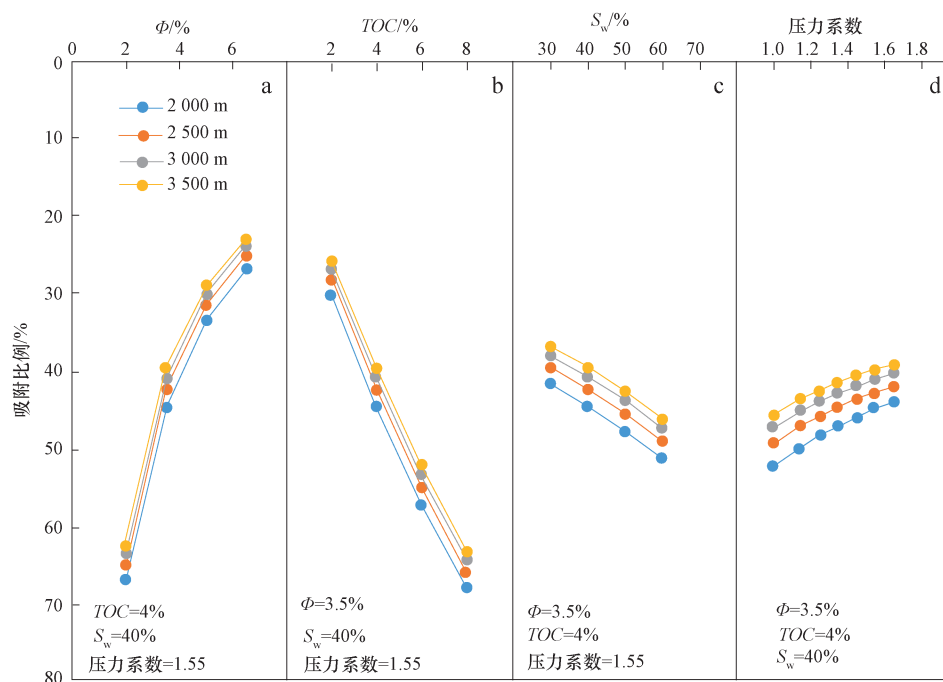


图9 涪陵地区页岩吸附气比例影响因素

Fig.9 Factors influencing the adsorbed gas ratio of the shale in Fuling area

参 考 文 献

- [1] 张雪芬,陆现彩,张林晔,等.页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义[J].地球科学进展,2010,25(6):597-604.
Zhang Xuefen, Lu Xiancai, Zhang Linye, et al. Occurrences of shale gas and their petroleum geological significance[J]. Advances in Earth Science, 2010, 25(6): 597-604.
- [2] Zhang T, Ellis G S, Ruppel S C, et al. Effect of organic-matter type and thermal maturity on methane adsorption in shale-gas systems[J]. Organic Geochemistry, 2012, 47: 120-131.
- [3] Pan L, Xiao X, Tian H, et al. Geological models of gas in place of the Longmaxi shale in Southeast Chongqing, South China[J]. Marine & Petroleum Geology, 2016, 73: 433-444.
- [4] 朱彤,王烽,俞俊杰,等.四川盆地页岩气富集控制因素及类型[J].石油与天然气地质,2016,37(2):399-407.
Zhu Tong, Wang Feng, Yu Lingjie, et al. Controlling factors and types of shale gas enrichment in the Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(2): 399-407.
- [5] 朱彤,胡宗全,刘忠宝,等.四川盆地湖相页岩气源-储配置类型及评价[J].石油与天然气地质,2018,39(6):1146-1153.
Zhu Tong, Hu Zongquan, Liu Zhongbao, et al. Types and evaluation of the sourcereservoir configuration of lacustrine shale gas in the Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(6): 1146-1153.
- [6] 游声刚,郭茜,耿小煜,等.页岩含气量的影响因素分析及含气量测试方法[J].中国矿业,2015,24(12):80-85.
You, Shenggang, Guo Qian, Geng Xiaojin, et al. Factors affecting the shale gas content and gas content testing methods[J]. China Mining Magazine, 2015, 24(12): 80-85.
- [7] 王燕,张汉荣,冯明刚,等.利用常规测井资料预测泥页岩含气量的方法——以川东北元坝地区为例[J].石油天然气学报,2014,36(1):66-72.
Wang Yan, Zhang Hanrong, Feng Minggang, et al. Method for predicting mud shale gas content by using conventional logging data——By taking Yuanba Area in Northeastern Sichuan[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2014, 36(1): 66-72.
- [8] 周尚文,王红岩,薛华庆,等.页岩过剩吸附量与绝对吸附量的差异及页岩气储量计算新方法[J].天然气工业,2016,36(11):12-20.
Zhou Shangwen, Wang Hongyan, Xue Huaqing, et al. Difference between excess and absolute adsorption capacity of shale and a new shale gas reserve calculation method[J]. Natural Gas Industry, 2016, 36(11): 12-20.
- [9] 杨文新,李继庆,苟群芳.四川盆地焦石坝地区页岩吸附特征室内实验[J].天然气地球科学,2017,28(9):1350-1355.
Yang Wenxin, Li Jiqing, Gou Qunfang, et al. Experiment study on shale adsorption properties for Jiaoshiba shale, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Geoscience, 2017, 28(9): 1350-1355.
- [10] 陈康,张金川,唐玄,等.湘鄂西地区下志留统龙马溪组页岩吸附能力主控因素[J].石油与天然气地质,2016,37(1):23-29.
Chen Kang, Zhang Jinchuan, Tang Xuan, et al. Main controlling factors on shale adsorption capacity of the Lower Silurian Longmaxi Formation in western Hunan-Hubei area[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(1): 23-29.
- [11] 王玉普,左罗,胡志明,等.页岩高温高压吸附实验及吸附模型[J].中南大学学报(自然科学版),2015,46(11):4129-4135.
Wang Yupu, Zuo Luo, Hu Zhiming, et al. Experiment of supercritical methane adsorption on shale and adsorption modelling[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2015, 46(11):

- 4129-4135.
- [12] 熊健,刘向君,梁利喜,等. 页岩气超临界吸附的 Dubinin-Astakhov 改进模型[J]. 石油学报,2015,36(7):849-857.
- Xiong Jian, Liu Xiangjun, Liang Lixi, et al. Improved Dubinin-Astakhov model for shale-gas supercritical adsorption[J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(7):849-857.
- [13] 梁洪彬,向祖平,肖前华,等. 页岩气吸附模型对比分析与应用[J]. 大庆石油地质与开发,2017,36(6):159-167.
- Liang Hongbin, Xiang Zuping, Xiao Qianhua, et al. Corative analysis and application of the shale gas absorbing model[J]. Petroleum Geology and Oilfield Development in Daqing, 2017, 36(6):159-167.
- [14] 郭怀志,潘保芝,张丽华,等. 页岩吸附模型及吸附气含气量计算方法进展[J]. 地球物理学进展,2016,31(3):1080-1087.
- Guo Huaizhi, Pan Baozhi, Zhang Lihua, et al. Progress in adsorption model and calculation method of absorbed gas content of shale[J]. Progress in Geophysics, 2016, 31(3):1080-1087.
- [15] 张晓明,石万忠,舒志国,等. 涪陵地区页岩含气量计算模型及应用[J]. 地球科学,2017,42(7):1157-1168.
- Zhang Xiaoming, Shi Wanzhong, Shu Zhiguo, et al. Calculation model of shale gas content and its application in Fuling Area[J]. Earth Science, 2017, 42(7):1157-1168.
- [16] 谢忱,张金川,李玉喜,等. 渝东南渝科1井下寒武统富有机质页岩发育特征与含气量[J]. 石油与天然气地质,2013,34(1):11-15.
- Xie Chen, Zhang Jinchuan, Li Yuxi, et al. Characteristics and gas content of the Lower Cambrian dark shale in Well Yuke 1, Southeast Chongqing[J]. Oil & Gas Geology, 2013, 34(1):11-15.
- [17] 王丹阳,王太玉. 焦石坝地区富有机质页岩与测井参数的响应关系研究[J]. 吉林地质,2018,37(3):41-45.
- Wang Danyan, Wang Taiyu. Study on response relationship between rich organic shale and logging parameters in Jiaoshiba area[J]. Jilin Geology, 2018, 37(3):41-45.
- [18] 张晋言,李淑荣,王利滨,等. 页岩气测井电性解析及含气性评价——以四川盆地涪陵地区龙马溪组一段—五峰组为例[J]. 天然气勘探与开发,2018,41(3):33-41.
- Zhang Jinyan, Li Shurong, Wang Libin, et al. Electrical-logging analysis and evaluation on gas-bearing property of shale gas: An example from Longmaxi 1 Member-Wufeng Formation, Fuling area, Sichuan Basin[J]. Natural Gas Exploration and Development, 2018, 41(3):33-41.
- [19] 郭彤楼,张汉荣. 四川盆地焦石坝页岩气田形成与富集高产模式[J]. 石油勘探与开发,2014,41(1):28-36.
- Guo Tonglou, Zhang Hanrong. Formation and enrichment mode of Jiaoshiba shale gas field, Sichuan Basin[J]. Petroleum Exploration and Development, 2014, 41(1):28-36.
- [20] 王志刚. 涪陵页岩气勘探开发重大突破与启示[J]. 石油与天然气地质,2015,36(1):1-6.
- Wang Zhigang. Breakthrough of Fuling shale gas exploration and development and its inspiration[J]. Oil & Gas Geology, 2015, 36(1):1-6.
- [21] 张柏桥,孟志勇,刘莉,等. 四川盆地涪陵地区五峰组观音桥段成因分析及其对页岩气开发的意义[J]. 石油实验地质,2018,40(1):30-37+43.
- Zhang Baiqiao, Meng Zhiyong, Liu Li, et al. Significance of shale gas genesis to the development of Guanyinqiao Member, Wufeng Formation, Fuling area, Sichuan Basin[J]. Petroleum Geology & Experiment, 2018, 40(1):30-37+43.
- [22] 王超,张柏桥,舒志国,等. 四川盆地涪陵地区五峰组-龙马溪组海相页岩岩相类型及储层特征[J]. 石油与天然气地质,2018,39(3):485-497.
- Wang Chao, Zhang Baiqiao, Shu Zhiguo, et al. Lithofacies types and reservoir characteristics of marine shales of the Wufeng Formation-Longmaxi Formation in Fuling area, the Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2018, 39(3):485-497.
- [23] 余晓宇,陈洁,张士万,等. 焦石坝地区中、古生界构造特征及其页岩气地质意义[J]. 石油与天然气地质,2016,37(6):828-837.
- She Xiaoyu, Chen Jie, Zhang Shiwan, et al. Tectonic characteristics and their shale gas geological significance of the Mesozoic-Paleozoic in Jiaoshiba area, the Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(6):828-837.
- [24] 孟志勇. 四川盆地涪陵地区五峰组-龙马溪组含气页岩段纵向非均质性及其发育主控因素[J]. 石油与天然气地质,2016,37(6):838-846.
- Meng Zhiyong. Vertical heterogeneity and its controlling factors of the gas shale in the Wufeng-Longmaxi Fms in Fuling area, the Sichuan Basin[J]. Oil & Gas Geology, 2016, 37(6):838-846.
- [25] 郭旭升,胡东风,魏志红,等. 涪陵页岩气田的发现与勘探认识[J]. 中国石油勘探,2016,21(3):24-37.
- Guo Xunsheng, Hu Dongfeng, Wei Zhihong, et al. Discovery and exploration of Fuling shale gas field[J]. China Petroleum Exploration, 2016, 21(3):24-37.
- [26] 郭旭升,胡东风,李宇平,等. 涪陵页岩气田富集高产主控地质因素[J]. 石油勘探与开发,2017,44(4):481-491.
- Guo Xunsheng, Hu Dongfeng, Li Yuping, et al. Geological factors controlling shale gas enrichment and high production[J]. Petroleum Exploration and Development, 2017, 44(4):481-491.
- [27] 刘树根,王世玉,孙玮,等. 四川盆地及其周缘五峰组-龙马溪组黑色页岩特征[J]. 成都理工大学学报(自然科学版),2013,40(6):621-639.
- Liu Shugen, Wang Shiyu, Sun Wei, et al. Characteristics of black shale in Wufeng Formation and Longmaxi Formation in Sichuan Basin and its peripheral areas[J]. Journal of Chengdu University of Technology (Science & Technology Edition), 2013, 40(6):621-639.
- [28] Hu H, Zhang T, Wiggins-Camacho J D, et al. Experimental investigation of changes in methane adsorption of bitumen-free Woodford Shale with thermal maturation induced by hydrous pyrolysis[J]. Marine & Petroleum Geology, 2015, 59:114-128.
- [29] 吉利明,邱军利,夏燕青,等. 常见粘土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性[J]. 石油学报,2012,33(2):249-256.
- Ji Liming, Qiu Junli, Xia Yanqing, et al. Micro-pore characteristics and methane adsorption properties of common clay minerals by electron microscope scanning[J]. Acta Petrolei Sinica, 2012, 33(2):249-256.
- [30] 陈方文,卢双舫,丁雪. 泥页岩吸附气能力评价模型——以黔南坳陷牛蹄塘组吸附气含量为例[J]. 中国矿业大学学报,2015,44(3):508-513.

- Cheng Fangwen, Lu Shuangfang, Ding Xue, et al. Evaluation model of gas adsorption capacity of shale: a case of adsorbed gas content from Niutitang formation in Qiannan depression[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2015, 44(3): 508–513.
- [31] Wang L, Yu Q. The effect of moisture on the methane adsorption capacity of shales: A study case in the eastern Qaidam Basin in China[J]. Journal of Hydrology, 2016, 542: 487–505.
- [32] Feng D, Li X, Wang X, et al. Water adsorption and its impact on the pore structure characteristics of shale clay[J]. Applied Clay Science, 2018, 155: 126–138.
- [33] Gasparik M, Bertier P, Gensterblum Y, et al. Geological controls on the methane storage capacity in organic-rich shales[J]. International Journal of Coal Geology, 2014, 123(2): 34–51.
- [34] Ross D J K, Bustin R M. Shale gas potential of the lower Jurassic gondondale member, northeastern British Columbia, Canada[J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2007, 55(1): 51–75.
- [35] Li J, Yan X, Wang W, et al. Key factors controlling the gas adsorption capacity of shale: A study based on parallel experiments[J]. Applied Geochemistry, 2015, 58: 88–96.
- [36] 刘向君, 罗丹序, 熊健, 等. 龙马溪组页岩干酪根平均分子结构模型的构建[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 530–537.
- Liu Xiangjun, Luo Danxu, Xiong Jian, et al. Construction of the average molecular modeling of the kerogen from the Longmaxi formation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(2): 530–537.
- [37] 张晗, 卢双舫, 李文浩, 等. ΔLogR 技术与 BP 神经网络在复杂岩性致密层有机质评价中的应用[J]. 地球物理学进展, 2017, 32(3): 1308–1313.
- Zhang Han, Lu Shuangfang, Li Wenhao, et al. Application of ΔLogR technology and BP neural network in organic evaluation[J]. Progress in Geophysics, 2017, 32(3): 1308–1313.
- [38] 陈国辉, 卢双舫, 田善思, 等. RBF 神经网络法在泥页岩有机非均质性测井评价中的应用[J]. 甘肃科学学报, 2014, 26(1): 104–108.
- Chen Guohui, Lu Shuangfang, Tian Shansi, et al. Application of RBF neural network to logging evaluation of clay shale Organic Heterogeneity[J]. Journal of Gansu Sciences, 2014, 26(1): 104–108.
- [39] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 页岩中超临界甲烷等温吸附模型研究[J]. 石油勘探技术, 2015, 43(3): 96–102.
- Xiong Jian, Liu Xiangjun, Liang Lixi. Isothermal adsorption model of supercritical methane in shale[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2015, 43(3): 96–102.
- [40] Dubinin M M, Stoeckli H F. Homogeneous and heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 1980, 75(1): 34–42.
- [41] Astakhov V A, Dubinin M M. Development of the concept of volume filling of micropores in the adsorption of gases and vapors by microporous adsorbents[J]. Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science, 1971, 20(1): 13–16.
- [42] 贺然, 李治平, 赖枫鹏, 等. 页岩气吸附模型的适用性研究[J]. 中国石油勘探, 2018, 23(1): 100–108.
- He Ran, Li Zhiping, Lai Fengpeng, et al. Study on the applicability of adsorption models to shale Gas[J]. China Petroleum Exploration, 2018, 23(1): 100–108.
- [43] 尹帅, 丁文龙, 刘建军, 等. 基于微孔充填模型的页岩储层吸附动力学特征分析[J]. 高校地质学报, 2014, 20(4): 635–641.
- Yin Shuai, Ding Wenlong, Liu Jianjun, et al. Adsorption dynamics analysis of shale reservoirs based on micro-pore filling model[J]. Geological Journal of China Universities, 2014, 20(4): 635–641.
- [44] 刘尚平, 李希建, 尹鑫, 等. 高温高压下页岩气等温吸附线拟合模型优选[J]. 中国矿业, 2018, 27(6): 160–166.
- Liu Shangping, Li Xijian, Yin Xin, et al. Optimal model of isothermal adsorption for shale gas under high temperature and high pressure[J]. China Mining Magazine, 2018, 27(6): 160–166.
- [45] Tian H, Li T, Zhang T, et al. Characterization of methane adsorption on overmature Lower Silurian – Upper Ordovician shales in Sichuan Basin, southwest China: Experimental results and geological implications[J]. International Journal of Coal Geology, 2016, 156: 36–49.
- [46] Li J, Lu S, Xie L, et al. Modeling of hydrocarbon adsorption on continental oil shale: A case study on n-alkane[J]. Fuel, 2017, 206: 603–613.
- [47] Li J, Wang S, Lu S, et al. Microdistribution and mobility of water in gas shale: A theoretical and experimental study[J]. Marine and Petroleum Geology, 2019, 102: 496–507.
- [48] 李俊乾, 卢双舫, 张婕, 等. 页岩油吸附与游离定量评价模型及微观赋存机制[J]. 石油与天然气地质, 2019, 40(3): 583–592.
- Li Junqian, Lu Shuangfang, Zhang Jie, et al. Quantitative evaluation models of adsorbed and free shale oil and its microscopic occurrence mechanism[J]. Oil & Gas Geology, 2019, 40(3): 583–592.
- [49] 魏祥峰, 郭彤楼, 刘若冰. 涪陵页岩气田焦石坝地区页岩气地球化学特征及成因[J]. 天然气地球科学, 2016, 27(3): 539–548.
- Wei Xiangfeng, Guo Tonglou, Liu Ruobing. Geochemical features of shale gas and their genesis in Jiaoshiba block of Fuling shale gas-field, Chongqing[J]. Natural Gas Geoscience, 2016, 27(3): 539–548.

(编辑 张亚雄)